



REC'D 11 FEB 2005
WIPO
PCT

FRO 4/3129

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 03 JAN. 2005

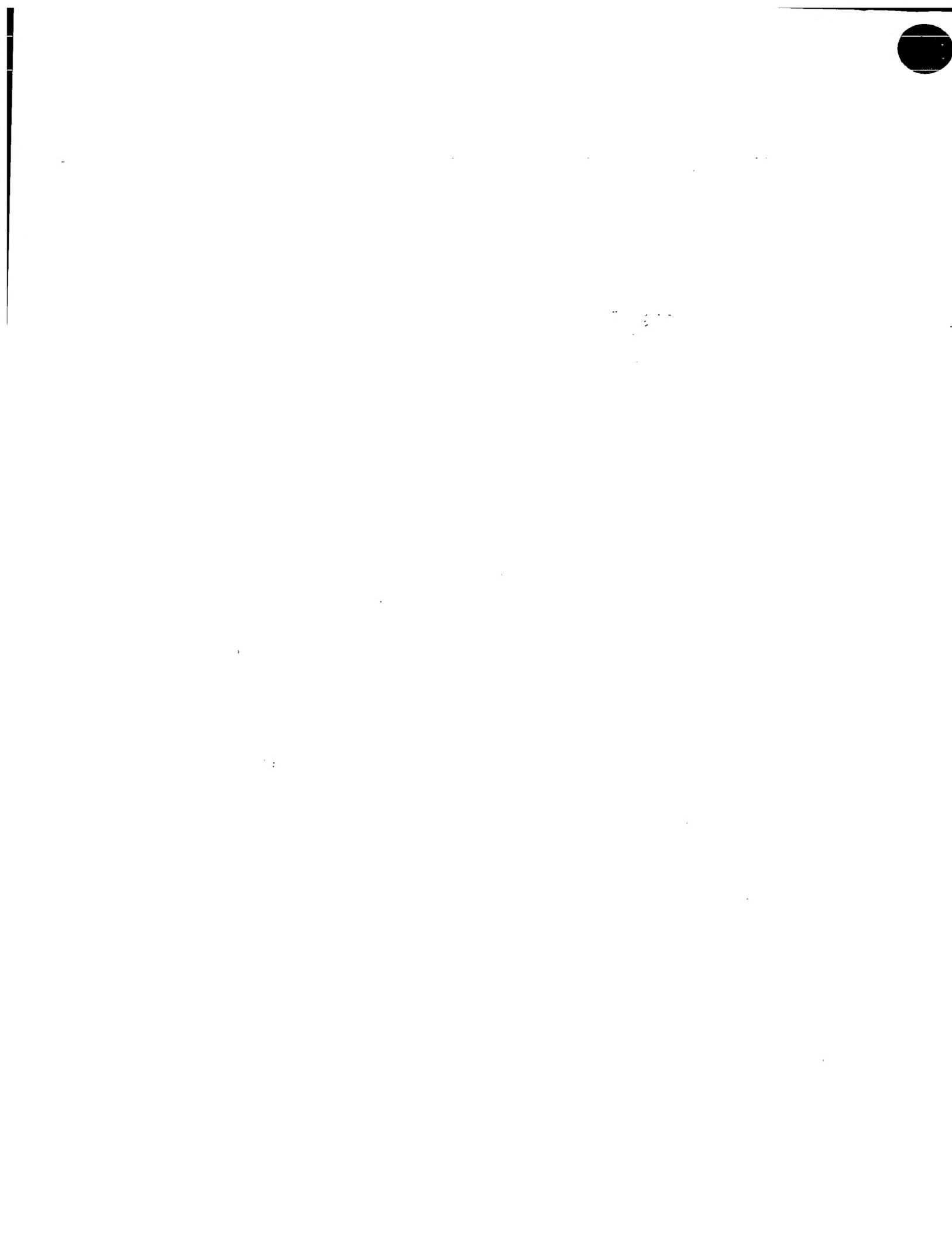
Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIETE  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)





INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE  
26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 B W / 210502

REMISE DES PIÈCES		Réervé à l'INPI
DATE	4 DEC 2003	
LIEU	75 INPI PARIS 34 BP	
N° D'ENREGISTREMENT	0314259	
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE	04 DEC. 2003	
PAR L'INPI		
Vos références pour ce dossier (facultatif) CP 61123-1908		

**1** NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE  
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE  
  
Cabinet ARMENGAUD AINE  
3, Avenue Bugeaud  
75116 PARIS

<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie
<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>		
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<input checked="" type="checkbox"/>
Demande de brevet		<input type="checkbox"/>
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		<input type="checkbox"/> N° _____ Date _____

**3 TITRE DE L'INVENTION** (200 caractères ou espaces maximum)

"PROCEDE DE SYNTHESE DE NANOPARTICULES DE CHALCOGENURES AYANT UNE STRUCTURE LAMELLAIRE"

<b>4 DECLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date _____ N° _____
		Pays ou organisation Date _____ N° _____
		Pays ou organisation Date _____ N° _____
		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»
<b>5 DEMANDEUR</b> (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique
Nom ou dénomination sociale		CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS)
Prénoms		
Forme juridique		
N° SIREN		
Code APE-NAF		
Domicile ou siège	Rue	3, Rue Michel Ange
	Code postal et ville	17 15 17 19 41 PARIS CEDEX 16
	Pays	FRANCE
Nationalité		Française
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)
Adresse électronique (facultatif)		
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»		

Remplir impérativement la 2<sup>me</sup> page

**BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**  
page 2/2

**BR2**

REMISE DES PIÈCES		Réervé à l'INPI
DATE		4 DEC 2003
LIEU		75 INPI PARIS 34 SP
N° D'ENREGISTREMENT		0314259
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		

DB 540 W / 210502

<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b>		PEAUCELLE
Nom		Chantal
Prénom		Cabinet ARMENGAUD AINE
Cabinet ou Société		
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		92-1189
Adresse	Rue	3, Avenue Bugeaud
	Code postal et ville	[7_5_1_1_6] PARIS
	Pays	FRANCE
N ° de téléphone ( facultatif )	01-45-53-05-50	
N ° de télécopie ( facultatif )	01-45-53-80-21	
Adresse électronique ( facultatif )	armengau@club-internet.fr	
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s).
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt
		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenu antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>		
Mandataire : Chantal PEAUCELLE 92-1189 Paris, le 4 décembre 2003		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> 

« Procédé de synthèse de nanoparticules de chalcogénures  
ayant une structure lamellaire »

La présente invention concerne la synthèse de nanoparticules de chalcogénures de métaux à structure lamellaire, de formule générale  $M_aX_b$ , dans laquelle M représente un métal et X un chalcogène, a et b représentant 5 les proportions respectives de métal et de chalcogène.

De tels chalcogénures, notamment les dichalcogénures de métaux de transition ( $MX_2$ ), sont des matériaux utilisés industriellement dans le domaine de la lubrification et de la catalyse (en particulier pour l'hydrodésulfuration des 10 pétroles).

En ce qui concerne les dichalcogénures, ils présentent une structure hexagonale (par exemple  $2H\text{-MoS}_2$ ) et lamellaire, c'est-à-dire constitués de plans cristallographiques orientés 001 qui constituent un assemblage de feuillets  $MX_2$  dits de van 15 der Waals.

Un feuillet de  $MX_2$  est constitué d'un plan d'atomes de métal (M) pris en sandwich par deux plans d'atomes de chalcogènes (X). Au sein des feuillets, les liaisons atomiques entre M et X sont covalentes et donc solides. Par contre, les 20 feuillets sont reliés entre eux par de faibles interactions atomiques (forces de van der Waals entre les plans de chalcogène), permettant ainsi un glissement facile perpendiculairement aux plans 001, qui est à l'origine de leur capacité de lubrification à l'état solide.

Les propriétés tribologiques de lubrifiants solides comme le graphite et les dichalcogénures  $MX_2$  présentent un grand intérêt industriel et technologique pour réduire le frottement. Ils sont utilisés dans le cas où les lubrifiants liquides ne fonctionnent pas, ou comme additifs pour améliorer 30 les performances des lubrifiants liquides. Par exemple  $\text{MoS}_2$  est bien connu pour son application dans les technologies de

l'industrie spatiale et dans un certain nombre de dispersions dans la graisse, les laques et comme additifs dans les huiles de moteurs, notamment dans l'industrie automobile.

Sous ultra-vide, des revêtements de MoS<sub>2</sub> pur et stœchiométrique, obtenus par pulvérisation solide, ont un coefficient de friction extrêmement faible, de l'ordre de 10<sup>-3</sup>. Pour permettre aux revêtements de MoS<sub>2</sub> de glisser les uns par rapport aux autres, les cristallites se réorientent avec leurs plans de base (plan de van der Waals) parallèles à la direction de glissement.

Bien que ces matériaux possèdent de remarquables propriétés anti-frottement et de glissement avec une durée de vie élevée lorsqu'ils sont utilisés sous vide, ces capacités de lubrification deviennent médiocres en présence d'humidité et/ou d'oxygène, limitant ainsi leur utilisation dans l'atmosphère terrestre. La poudre de MoS<sub>2</sub> présente ainsi un temps de vie très court et un coefficient de friction considérablement plus élevé, supérieur à 0,1, lorsqu'elle est utilisée dans les environnements humides et/ou oxygénés. Dans l'atmosphère ambiante, c'est-à-dire avec une humidité relative de 50 %, les plaquettes du polytype 2H ont tendance à coller sur les pièces métalliques à cause de la présence de liaisons pendantes, ce qui conduit à une détérioration et une oxydation rapide.

Le développement de nouveaux lubrifiants de meilleure qualité et de plus grande efficacité est un challenge à la fois économique et environnemental.

Récemment, il a été montré que les nanoparticules de MoS<sub>2</sub> et WS<sub>2</sub>, sous leur forme fullerènes et nanotubes, présentent des propriétés tribologiques très supérieures à celles de ces matériaux sous la forme de particules classiques (plaquettes de structure hexagonale 2H) dans un large domaine de conditions opératoires (concentration, charge, rapport charge/vitesse, température et pression...).

Les fullerènes de MoS<sub>2</sub> présentent un faible coefficient de friction proche de 0,04 aussi bien dans des conditions de lubrification, en tant qu'additifs dans des huiles, que comme revêtement dans des conditions d'ultra-vide. La structure 5 fullerène présentant très peu de liaisons pendantes apporte une grande stabilité chimique même lorsque les fullerènes sont en contact avec l'air ambiant et en particulier l'oxygène. Leur forme ronde et creuse est aussi un facteur favorable car elle permet une déformation sans rupture, du fait d'une 10 certaine élasticité de la structure et ainsi une meilleure résistance au cours du temps.

Comme indiqué précédemment, compte tenu du caractère récent de leur découverte, les nouvelles formes de MX<sub>2</sub> (fullerènes et nanotubes) ne sont pas utilisées 15 industriellement. Seule la forme classique en plaquette (2H), de différentes dimensions (de 1 à quelques centaines de microns), est utilisée massivement dans de nombreux domaines et selon différents conditionnements (poudre, additifs, coating, etc...).

De plus, il n'existe à l'heure actuelle qu'une seule 20 méthode permettant la synthèse en quantité appréciable de phases pures de fullerènes ou de nanotubes de MX<sub>2</sub>. La commercialisation de ces produits (fullerènes) est toute récente et elle est réalisée pour des quantités de l'ordre du 25 gramme, sous le nom Nanolub™ par la start-up « Applied Materials ».

La méthode employée consiste à faire réagir à 30 des températures supérieures à 800°C des nanoparticules de MO<sub>3</sub> = (M = Mo, W) sous forme de plaquettes ou d'aiguilles avec du sulfure ou sélénium d'hydrogène gazeux (H<sub>2</sub>S et H<sub>2</sub>Se). Le réacteur mis au point permet l'introduction en continu dans le four des nanoparticules de MO<sub>3</sub> transportées par un gaz porteur H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Le gaz porteur a aussi pour rôle de réduire le métal du degré d'oxydation VI au degré d'oxydation IV. Il est supposé

que le mécanisme de formation des particules creuses de  $\text{MX}_2$  met en jeu la formation d'une phase intermédiaire  $\text{MX}_3$  amorphe.

D'autres méthodes sont en développement, mais restent à l'heure actuelle au stade de l'expérimentation en laboratoire.

5 Par exemple la demande WO 00/66485 concerne la synthèse de nanotubes de chalcogénures de métaux de transition à partir d'un métal de transition ou d'un composé contenant ledit métal de transition, par exemple un oxyde, de vapeur d'eau et d'un hydrure de chalcogène gazeux ou encore de dihydrogène et du 10 chalcogène en phase vapeur.

Le brevet US 6 217 843 décrit, un procédé de préparation, d'une part de nanoparticules d'oxydes métalliques contenant des insertions de particules métalliques, et d'autre part de structures de type fullerène non organique, à intercalaires 15 et/ou à inclusions métalliques. Ces structures sont des chalcogénures métalliques obtenus à partir des nanoparticules considérées. Ce procédé consiste à chauffer un métal de groupe I à la vapeur d'eau ou par évaporation par faisceau électrique du métal de groupe I considéré avec de l'eau ou 20 tout autre solvant approprié, en présence d'un sel de métal du groupe II. Le procédé consiste ensuite, soit à récupérer l'oxyde de métal du groupe I dopé en métal du groupe II, soit à poursuivre par une sulfuration.

La demande de brevet WO 0166676, concerne des applications 25 des fullerenes de chalcogénure métallique et ne mentionne comme synthèse des composés que la réaction d'un hydrure de chalcogène sur un oxyde de métal de transition.

La demande de brevet WO 0104382 vise des nanoparticules de chalcogénures de métal de type fullerène inorganique 30 comprenant une ou plusieurs couches de tailles et de formes désirées. Ces nanoparticules sont fabriquées par synthèse sonoélectrochimique en phase liquide.

La demande de brevet WO 9744278 porte un procédé de préparation de nanoparticules d'un chalcogénure de métal, par

exemple de métal de transition, de type fullerène inorganique présentant une taille et une forme voulue à hauts rendements et en quantités macroscopiques. Le procédé comprend les étapes consistant à disperser des particules solides d'au moins une 5 matière métallique non volatile ayant la taille et la forme présélectionnées, à chauffer les particules solides de la matière métallique non volatile dans une atmosphère gazeuse réductrice contenant au moins un chalcogène pendant une durée et à une température suffisantes pour permettre au précurseur 10 de la matière métallique et du chalcogène de réagir et de former au moins une couche de chalcogénure métallique enrobant la surface de particules solides pour former les particules de type fullerène, à récupérer les quantités macroscopiques ainsi obtenues du chalcogénure métallique.

15 D'une manière générale, les inconvénients majeurs des techniques décrites dans l'art antérieur sont liés à l'utilisation des gaz hautement toxiques H<sub>2</sub>S et H<sub>2</sub>Se et aux faibles quantités produites, de l'ordre de quelques grammes par heure. Par ailleurs, la synthèse des fullerènes 20 inorganiques de MoS<sub>2</sub> et WS<sub>2</sub> entre autres et de l'ensemble des nanoparticules de chalcogénures de métaux de transition à partir d'une réaction chimique solide/gaz ne permet pas de contrôler la taille et la forme des nanoparticules et notamment des fullerènes, ce qui affecte les performances 25 tribologiques de ces matériaux spécialement dans des conditions de charge et de vitesse de glissement élevées.

Il est ainsi nécessaire soit d'améliorer les procédés de synthèse réactionnels en phase gazeuse, soit de développer de nouvelles voies de synthèses.

30 Les inventeurs ont mis au point, ce qui fait l'objet de la présente invention, un procédé de synthèse de nanoparticules de chalcogénures de métaux M<sub>a</sub>X<sub>b</sub> qui résout ces inconvénients et notamment les problèmes de toxicité des composés nécessaires à

cette synthèse, tout en autorisant une production à plus grande échelle.

A cette fin, le procédé, selon la présente invention, de synthèse de nanoparticules de chalcogénures de métaux à structure lamellaire est caractérisé en ce qu'il comprend une pyrolyse d'un aérosol liquide obtenu à partir d'une solution d'au moins un précurseur d'un métal (M) et d'un chalcogène (X), ou d'au moins un précurseur dudit métal (M) et d'au moins un précurseur dudit chalcogène (X), dissous dans un solvant, 10 ladite solution étant pulvérisée en fines gouttelettes en suspension dans un gaz vecteur.

Plus particulièrement, le procédé selon la présente invention comprend les étapes suivantes :

- la formation d'une solution dudit au moins un précurseur d'un métal et d'un chalcogène, ou dudit au moins un précurseur dudit métal et dudit au moins un précurseur dudit chalcogène dans un solvant,

- la pulvérisation de la dite solution sous forme d'aérosol liquide par un nébuliseur, notamment de type pneumatique ou ultrasonique, dans lequel circule le gaz vecteur,

- l'injection de l'aérosol dans un four chauffé pour évaporer le solvant et faire réagir et/ou décomposer ledit (ou lesdits) précurseur(s) du métal et du chalcogène de manière à former les nanoparticules,

- le transport par le gaz vecteur des nanoparticules jusqu'à la sortie du four, et

- la récupération en sortie de four des nanoparticules.

Avantageusement, ledit précurseur du métal et du chalcogène contient à la fois le métal et le chalcogène.

Un tel précurseur répond en particulier à la formule  $(A)_c M(X)_d$  dans laquelle A est un cation tel que  $K^+$ ,  $Na^+$  ou  $NH_4^+$ , M est un métal et X un chalcogène, c et d représentant respectivement le nombre de cations et de chalcogènes.

Dans un mode de réalisation de l'invention, ledit métal est un métal de transition. On citera Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Re, Ta, Co, Ni, Pt, Pd, Cr et Ru.

Dans un autre mode de réalisation de l'invention, ledit métal est un métal du groupe III de la classification périodique des éléments, comme Ga ou In.

Dans encore un autre mode de réalisation, ledit métal est un métal du groupe IV, de la classification périodique des éléments. Il s'agit par exemple de Sn, Pb, Bi et Ge.

Le chalcogène est choisi parmi l'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure.

Particulièrement, au moins l'un des précurseurs du métal de transition et dudit chalcogène est un tétrathiométallate ou un tétrasélénométallate.

Le métal du tétrathiométallate ou du tétrasélénométallate est avantageusement choisi parmi le molybdène et le tungstène.

Préférentiellement, ledit gaz vecteur est un gaz neutre tel que l'azote et l'argon, et/ou de l'hydrogène.

Avantageusement, ledit solvant est un solvant polaire.

Plus avantageusement encore, ledit solvant est choisi parmi l'eau et l'éthanol, ou leur mélange.

Le procédé selon l'invention consiste dans un premier temps à pulvériser sous forme d'aérosol liquide, c'est à dire en très fines gouttelettes en suspension dans un gaz, une solution contenant un ou des précurseurs dissous du métal et du chalcogène, à l'aide d'un nébuliseur dans lequel circule un gaz neutre (argon ou azote). L'aérosol liquide ainsi formé est ensuite injecté dans un four porté à une température élevée (typiquement plusieurs centaines de degrés), entraînant au niveau des gouttelettes d'une part l'évaporation du solvant et d'autre part la réaction ou la décomposition des précurseurs pour former des fullerènes ou nanotubes de  $MX_2$ . Ces derniers sont transportés par le gaz neutre et finalement recueillis à la sortie du four.

Le procédé selon l'invention est basé sur la pyrolyse d'un aérosol liquide à haute température. Une solution de précurseurs réactionnels est pulvérisée à l'aide d'un gaz neutre en gouttelettes de taille micronique qui sont en suspension dans le gaz (aérosol liquide) et qui contiennent chacune une certaine quantité de précurseurs dissous. Cet aérosol liquide est injecté dans un four à haute température dans lequel s'effectue une conversion des gouttelettes en particules par pyrolyse directe, formant ainsi un aérosol solide, c'est à dire des particules en suspension dans un gaz. L'aérosol solide est transporté par le gaz vecteur et recueilli à la sortie du four sur un filtre sous forme de poudre, ou collecté par bullage dans une solution qui sera ensuite centrifugée.

De nombreux processus physiques et chimiques peuvent s'établir pendant que les gouttelettes, puis les particules, sont suspendues dans la phase gazeuse. Ils incluent : l'évaporation du solvant des gouttelettes, l'initiation de la cristallisation du soluté dans la gouttelette à l'interface solide/liquide, la réaction ou décomposition des précurseurs dans la particule, des processus de diffusion dans la particule pouvant conduire entre autre à des modifications de morphologie, l'évaporation d'espèces volatiles comme les oxydes métalliques, la condensation des particules sur les parois du four, la formation de nouvelles particules par coagulation des particules initiales.

Ainsi et à titre d'exemple, en fonction des conditions du procédé et des propriétés du matériau, des particules denses ou poreuses peuvent être formées.

La mise en œuvre des dispositions qui précédent, seules ou en combinaison, conduit à des nanoparticules du type nanotubes, fullerènes ou nanoboîtes.

Lesdites nanoboîtes constituent des produits nouveaux et, à ce titre, entrent également dans le champ de l'invention. Il

s'agit de parallélépipèdes droits et rectangles, fermés, généralement creux.

De telles nanoboîtes, et de manière générale les nanoparticules obtenues, présentent un grand intérêt dans l'établissement de divers produits industriels, tels que catalyseurs, lubrifiants, dans le domaine médical, ou comme agents d'intercalation, par exemple pour le stockage d'hydrogène.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée ci dessous donnée à titre d'exemple et en se référant aux figures 1 et 2 qui représentent des fullerènes, et aux figures 3 et 4 qui représentent, respectivement des nanoboîtes de profil ou de face.

Une solution de tétrathiométallate d'ammonium ou de tétrasélénométallate d'ammonium  $\text{MX}_4(\text{NH}_4)_2$  avec M = molybdène (Mo) ou tungstène W au degré d'oxydation VI ; X = soufre (S) ou sélénium (Se), à la concentration de  $4 \times 10^{-4}$  M, est pulvérisée à l'aide d'un nébuliseur de type commercial et d'un gaz neutre (Ar ou N<sub>2</sub>). Un aérosol liquide constitué de gouttelettes de taille micronique est ainsi formé et transporté à travers un four tubulaire chauffé entre 600 et 1050 °C, par le gaz neutre de l'aérosol liquide qui sert alors de gaz porteur. La solution peut être réalisée à partir d'eau déionisée ou d'un alcool de type éthanol par exemple.

L'avantage d'utiliser un solvant alcoolisé provient de sa faible tension de surface. Sa viscosité facilite la formation de très fines gouttelettes, tandis que son faible point d'ébullition permet une évaporation aisée. A haute température s'effectue une décomposition/réaction pyrolytique de la solution contenant le précurseur  $\text{MX}_4(\text{NH}_4)_2$ .

Le pulvérisateur est une "tête de spray" en verre pour chromatographie telle que commercialisée par Bioblock Scientific. La pression optimale de gaz circulant dans le pulvérisateur est de 1,2 à 1,4 bars. Le four tubulaire de

marque Thermolyne peut monter jusqu'à la température de 1200 °C par palier de 10 °C. Différents solvants tels que l'eau, l'éthanol, le méthanol ou le propanol ont été utilisés, dans lesquels ont été dissous le sel de tetrathiomolybdate  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  ou de tetrathiotungstate  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  (Aldrich).

Des fullerènes sphériques de  $\text{MoS}_2$  ont été obtenus en utilisant le solvant éthanol lorsque la pulvérisation est effectuée à 750 et 900 °C.

Des particules sphériques de 200 nm de diamètre sont observées au MEB. Elles ont un aspect granulaire. Ces même particules observées au METHR sont creuses. Elles sont formées de feuillets de  $\text{MoS}_2$  (plans de van der Waals) fermés sur eux-mêmes. Lorsque le solvant utilisé est de l'eau distillée pulvérisée à 750 °C, les particules apparaissent formées d'un assemblage de fullerènes sphériques de quelques nm à plusieurs dizaines de nm de diamètre.

Lorsque la pulvérisation s'effectue à plus haute température, par exemple à 1050 °C, les fullerènes  $\text{MoS}_2$  sont de plus grande taille avec un diamètre d'environ 100 nm.

En guise d'illustration, les figures 1 et 2 montrent des fullerènes synthétisés à 900 °C à partir d'une solution éthanolique (figure 1) et aqueuse (figure 2) de  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ , observés par microscopie électronique en transmission à haute résolution (METHR).

Dans le cas du  $\text{WS}_2$  formé à partir de  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  dissous dans de l'éthanol pulvérisé à 750 et 900 °C, les images MEB montrent la formation de particules parallélépipédiques et le cas échéant de particules sphériques.

L'étude au METHR montre que ces particules, comme illustré par les figures 3 et 4, sont encadrées en totalité par des feuillets de  $\text{WS}_2$  bien alignés. Elles contiennent des feuillets de  $\text{WS}_2$  courbés.

La présente invention présente l'avantage de permettre la fabrication d'une grande variété de matériaux de manière

avantageuse, et ce, à faible coût compte tenu du nombre réduit d'opérations à mettre en œuvre. Le procédé de l'invention permet d'obtenir des particules de dimensions bien définies par le contrôle de la taille des gouttelettes générées par le 5 pulvériseur et aussi de former des particules denses ou poreuses par le contrôle de la dynamique d'évaporation des gouttelettes.

Les conditions expérimentales du procédé selon l'invention offrent donc un contrôle sur la taille, la morphologie et le 10 degré de cristallinité des nanoparticules formées et donc leurs propriétés physiques, mécaniques optiques, électroniques et catalytiques.

R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de synthèse de nanoparticules chalcogénures de métaux à structure lamellaire, de formule générale  $M_aX_b$ , dans laquelle M représente un métal et X un chalcogène, a et b représentant les proportions respectives de métal et de chalcogène, caractérisé en ce qu'il comprend une pyrolyse d'un aérosol liquide obtenu à partir d'une solution d'au moins un précurseur d'un métal (M) et d'un chalcogène (X), ou d'au moins un précurseur dudit métal (M) et d'au moins un précurseur dudit chalcogène (X), dissous dans un solvant, ladite solution étant pulvérisée en fines gouttelettes en suspension dans un gaz vecteur.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- la formation d'une solution dudit au moins un précurseur d'un métal et d'un chalcogène, ou dudit au moins un précurseur dudit métal et dudit au moins un précurseur dudit chalcogène dans un solvant,

- la pulvérisation de la dite solution sous forme d'aérosol liquide par un nébuliseur, notamment de type pneumatique ou ultrasonique, dans lequel circule le gaz vecteur,

- l'injection de l'aérosol dans un four chauffé pour évaporer le solvant et faire réagir et/ou décomposer ledit (ou lesdits) précurseur(s) du métal et du chalcogène de manière à former les nanoparticules,

- le transport par le gaz vecteur des nanoparticules jusqu'à la sortie du four, et

- la récupération en sortie de four des nanoparticules.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit précurseur du métal et du chalcogène contient à la fois le métal et le chalcogène.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que ledit précurseur répond à la formule  $(A)_c M(X)_d$  dans laquelle A est un cation tel que  $K^+$ ,  $Na^+$ , ou  $NH_4^+$ , M est un métal et X un chalcogène, c et d, représentant respectivement 5 le nombre de cations et de chalcogènes.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit métal est un métal de transition choisi parmi Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Re, Ta, Co, Ni, Pt, Pd, Cr et Ru.

10 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit métal appartient au groupe III de la classification périodique des éléments comme Ga et In.

15 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit métal est un métal du groupe IV de la classification périodique des éléments, notamment Sn, Pb, Bi ou Ge.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le chalcogène est choisi parmi l'oxygène, le soufre, le sélénium ou le tellure.

20 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 ou 8, caractérisé en ce que ledit précurseur est un tétrathiométallate ou un tétrasélénométallate.

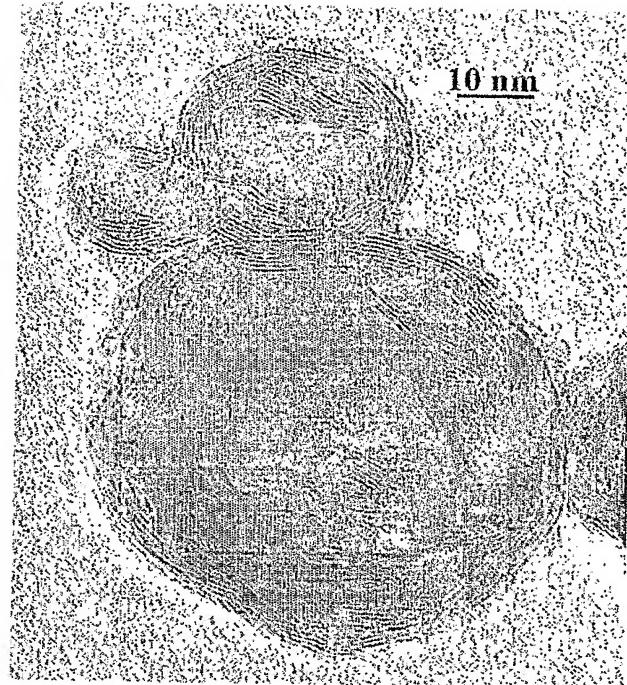
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le métal est le molybdène ou le tungstène.

25 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que ledit gaz vecteur est un gaz neutre choisi parmi l'azote et l'argon, et/ou de l'hydrogène.

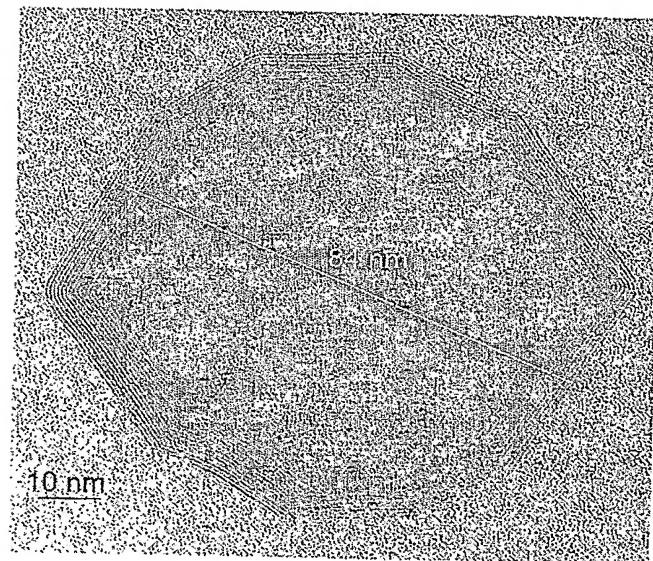
30 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que ledit solvant est un solvant polaire, en particulier l'eau et/ou l'éthanol.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que lesdites nanoparticules sont des nanotubes, des fullerènes et/ou des nanoboîtes.

14. Nanoparticules de chalcogénures de métaux  $MX_2$ , caractérisées en ce qu'elles se présentent sous forme de nanoboîtes constituées de parallélépipèdes droits et rectangles, fermés, généralement creux.



**Figure 1.**



**Figure 2.**

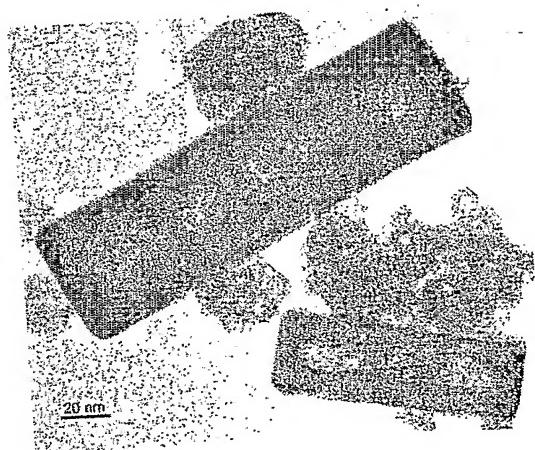


FIGURE 3.

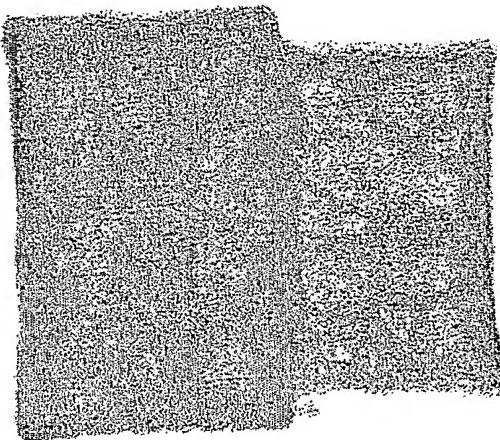


FIGURE 4.

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235\*03

### DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1.../2...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et  
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

**INV**

Vos références pour ce dossier (facultatif)	CP 61123-1908													
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	0314259													
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)														
<p>"PROCEDE DE SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES DE CHALCOGENURES AYANT UNE STRUCTURE LAMELLAIRE"</p>														
LE(S) DEMANDEUR(S) :														
<p>Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)</p>														
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :														
<table border="1"> <tr> <td><b>1</b> Nom</td> <td>BASTIDE</td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td>Stéphane, Pierre, Lange</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> </tr> <tr> <td>63, Rue Oberkampf</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Code postal et ville</td> </tr> <tr> <td colspan="2">[7 5 0 1 1] PARIS</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Société d'appartenance (facultatif)</td> </tr> </table>		<b>1</b> Nom	BASTIDE	Prénoms	Stéphane, Pierre, Lange	Adresse	Rue	63, Rue Oberkampf	Code postal et ville		[7 5 0 1 1] PARIS		Société d'appartenance (facultatif)	
<b>1</b> Nom	BASTIDE													
Prénoms	Stéphane, Pierre, Lange													
Adresse	Rue													
	63, Rue Oberkampf													
Code postal et ville														
[7 5 0 1 1] PARIS														
Société d'appartenance (facultatif)														
<table border="1"> <tr> <td><b>2</b> Nom</td> <td>LEVY-CLEMENT</td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td>Claude</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> </tr> <tr> <td>28, Rue Marc Sangnier</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Code postal et ville</td> </tr> <tr> <td colspan="2">[9 1 2 1 2 0] BAGNEUX</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Société d'appartenance (facultatif)</td> </tr> </table>		<b>2</b> Nom	LEVY-CLEMENT	Prénoms	Claude	Adresse	Rue	28, Rue Marc Sangnier	Code postal et ville		[9 1 2 1 2 0] BAGNEUX		Société d'appartenance (facultatif)	
<b>2</b> Nom	LEVY-CLEMENT													
Prénoms	Claude													
Adresse	Rue													
	28, Rue Marc Sangnier													
Code postal et ville														
[9 1 2 1 2 0] BAGNEUX														
Société d'appartenance (facultatif)														
<table border="1"> <tr> <td><b>3</b> Nom</td> <td>DUPHIL</td> </tr> <tr> <td>Prénoms</td> <td>Dominique</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Adresse</td> <td>Rue</td> </tr> <tr> <td>13, Rue du Versoir</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Code postal et ville</td> </tr> <tr> <td colspan="2">[9 1 1 4 1 3 0] IGNY</td> </tr> <tr> <td colspan="2">Société d'appartenance (facultatif)</td> </tr> </table>		<b>3</b> Nom	DUPHIL	Prénoms	Dominique	Adresse	Rue	13, Rue du Versoir	Code postal et ville		[9 1 1 4 1 3 0] IGNY		Société d'appartenance (facultatif)	
<b>3</b> Nom	DUPHIL													
Prénoms	Dominique													
Adresse	Rue													
	13, Rue du Versoir													
Code postal et ville														
[9 1 1 4 1 3 0] IGNY														
Société d'appartenance (facultatif)														
<p>S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.</p>														
<p><b>DATE ET SIGNATURE(S)</b>  <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b>  <b>OU DU MANDATAIRE</b>  <b>(Nom et qualité du signataire)</b></p>														
<p>Mandataire : Chantal PEAUCELLE  92-1189  Paris, le 4 décembre 2003</p>														





## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



## DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

## DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° ?.. / ?..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

INV

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)	CP 61123-1908
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	021n259
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)	
<p>"PROCEDE DE SYNTHESE DE NANOPARTICULES DE CHALCOGENURES AYANT UNE STRUCTURE LAMELLAIRE"</p>	
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>	
Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)	
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>	
<b>1</b> Nom	BORRA
Prénoms	Jean-Pascal
Adresse	Rue La Croix St Lubin, Bât C9 2, Rue Fabre d'Eglantine
Code postal et ville	78460 CHEVREUSE
Société d'appartenance (facultatif)	
<b>2</b> Nom	
Prénoms	
Adresse	Rue
Code postal et ville	[ ]
Société d'appartenance (facultatif)	
<b>3</b> Nom	
Prénoms	
Adresse	Rue
Code postal et ville	[ ]
Société d'appartenance (facultatif)	

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

**DATE ET SIGNATURE(S)****DU (DES) DEMANDEUR(S)****OU DU MANDATAIRE****(Nom et qualité du signataire)**Mandataire : Chantal PEAUCHELLE  
92-1189

Paris, le 4 décembre 2003



PCT/FR2004/003129

